

Макаров Андрей Сергеевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ F-,  $V_K$ -, H-ЦЕНТРОВ И АЛЭ  
В ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Соболев Александр Борисович
Научный консультант:	кандидат физико-математических наук, доцент Кузнецов Алексей Юрьевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Коротин Михаил Аркадьевич, доктор физико-математических наук, профессор Мазуренко Владимир Гаврилович
Ведущая организация:	Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 20 января 2012 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан «14» декабря 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
проф., д-р физ.-мат. наук

Г. И. Пилипенко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Необходимость интерпретации экспериментальных результатов, касающихся свойств дефектов в твердых телах, требует постоянного развития теоретических методов исследования. На сегодняшний день прогресс в этом направлении возможен благодаря совершенствованию компьютерных технологий и разработке современных программных комплексов квантовохимических расчетов (CRYSTAL, VASP, WIEN2k, ABINIT, SIESTA, Quantum-ESPRESSO и др.). Эти программы, по сути, являются надежным и апробированным инструментом, позволяющим теоретически исследовать электронное строение кристаллов и получать результаты, которые по своей точности не уступают экспериментальным измерениям. Несмотря на значительные достижения в разработке и реализации новых методов до сих пор остается актуальной проблема описания обменно-корреляционного потенциала. Наиболее критичными к его выбору являются, например, автолокализованные дефекты в ЩГК. Их расчеты с применением стандартных методов теории функционала плотности (DFT) систематически отклоняются в сторону делокализованных электронных состояний, что противоречит факту существования данных дефектов ( $V_K$ -центров и АЛЭ). На этом фоне перспективным оказывается использование гибридных функционалов и отход от их стандартной формы, что создает предпосылки для получения корректных результатов для упомянутых дефектов. В связи с этим возникает необходимость в параметризации гибридного метода, т. е. повышении доли хартри-фоковского обмена, для получения адекватного описания пространственной и электронной структуры как идеальных, так и содержащих дефекты кристаллов.

Подобную параметризацию необходимо проводить на хорошо изученных тестовых объектах, в качестве которых в работе взяты галоидные кристаллы, традиционно являющиеся модельными в физике твердого тела. В этих кристаллах интенсивно исследуются собственные первичные радиационные дефекты, к которым обычно относят F- и H-центры, автолокализованные дырки ( $V_K$ -центры), а также автолокализованные экситоны (АЛЭ). Данные дефекты являются важными звеньями при исследовании эволюции электронных возбуждений, поэтому знания об их свойствах и структуре значимы не только для описания их особенностей, но и при анализе процессов дефектообразования в твердых телах.

Наиболее изученными среди них являются F-, H- и  $V_K$ -центры, для которых экспериментально получен большой набор характеристик, касающихся их парамагнитных и оптических свойств. Однако для некоторых из этих дефектов существуют

неоднозначные оценки параметров, в частности, экспериментально не измерено поглощение Н-центра в LiF, а в KCl теоретические исследования этого дефекта затруднены предсказанием не соответствующей эксперименту ориентации.

С точки зрения практических применений ЩГК (дозиметрия ионизирующих излучений, элементы лазерной техники и т. д.) вызывают интерес АЛЭ. По этому дефекту есть более значительный недостаток расчетных данных, что поднимает ряд вопросов по природе собственной люминесценции в некоторых кристаллах, например, в LiF. Проблематичность теоретического изучения АЛЭ связана с ошибками используемых приближений, которые, как уже отмечалось, приводят к делокализации экситона. Помимо этого исследования АЛЭ усложняются его двухкомпонентностью, из-за чего от методов, используемых в квантовомеханическом моделировании дефекта, требуется корректное описание не только хорошо локализованных, но и делокализованных состояний. Аналогом первых в ЩГК являются дырочные дефекты ( $V_K$ - и Н-центры), а ко вторым можно отнести F-центры. Таким образом, достоверное изучение АЛЭ невозможно без моделирования всего этого набора дефектов, которые вместе с автолокализованным экситоном являются объектами исследования в данной работе.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы состоит в изучении электронного строения, пространственной структуры, оптических и парамагнитных свойств F-,  $V_K$ -, Н-центров и АЛЭ в галоидных кристаллах (на примере LiF, NaCl, KCl, CsCl, CsBr, CsI, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) на основе имеющихся теоретических и экспериментальных данных и вновь полученных результатов. Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

- провести исследование в области применения обменно-корреляционных функционалов, базирующихся на гибридной схеме расчета, для изучения идеальных галоидных кристаллов и дефектов в них;
- используя пакет CRYSTAL, провести расчеты энергетических характеристик зонной структуры, парциального состава зон, а также объемных свойств идеальных кристаллов LiF, NaCl, KCl, CsCl, CsBr, CsI, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> для обоснования корректности выбранного метода и используемых параметров моделирования;
- провести расчеты пространственной структуры, электронных, оптических и парамагнитных свойств F-центров и дырочных дефектов; сопоставить их с экспериментальными результатами;
- провести моделирование сложных двухкомпонентных дефектов, содержащих электронную и дырочную составляющие, на примере автолокализованных эк-

ситонов в ЦГК; описать их структуру и свойства.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

- на основе единого подхода методом B3LYP40 в рамках гибридного потенциала с 40% хартри-фоковского обмена выполнено моделирование пространственного строения, зонной структуры, плотности состояний, оптических и парамагнитных свойств как идеальных кристаллов LiF, NaCl, KCl, CsCl, CsBr, CsI, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, так и собственных дефектов в них (F-, V<sub>K</sub>-, H-центров и АЛЭ).
- впервые зонными методами рассчитано поглощение H-центра в LiF, для которого методом B3LYP40 получено значение энергии  $\Sigma$ -полосы, равное 4.97 eV. Кроме того, показано, что резкое увеличение энергии поглощения на  $\approx 1.5$  eV в H-центре по сравнению с V<sub>K</sub>-центром в LiF связано с уменьшением межатомного расстояния в молекулярном ионе X<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- впервые проведено моделирование АЛЭ в LiF и расчет энергий поглощения электронной составляющей АЛЭ в KCl. На основе полученных результатов подтвержден вывод о собственном характере люминесценции триплетного АЛЭ в LiF около 3.4 eV (расчет B3LYP40 дает 3.78 eV). Сделано предположение о том, что более точной экспериментальной оценке энергии поглощения электронной составляющей АЛЭ в KCl отвечает цифра 2.45 eV. Именно этой энергии соответствует рассчитанное методом B3LYP40 значение  $E_{\text{погл.з}}$  2.43 eV, связанное с переносом электрона вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ .

**Научная и практическая значимость работы** заключается в следующих основных моментах. Установлены параметры обменно-корреляционного функционала и необходимые вычислительные параметры (базисные наборы атомов, размерность суперячеек и особенности модели дефектов в кристаллах), которые в совокупности обеспечивают корректный расчет свойств широкого набора дефектов в галоидных кристаллах. Полученные результаты по поглощению, люминесценции и константам сверхтонкого взаимодействия исследованных дефектов могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса.

#### **Защищаемые положения:**

1. Обоснование использования модифицированного обменно-корреляционного потенциала, включающего 40%-ную долю хартри-фоковского обмена, для описания автолокализованных состояний на основе сопоставления расчетных и известных экспериментальных данных относительно электронной структуры простейших дефектов и идеальных галоидных кристаллов.

2. Оригинальные результаты зонных расчетов, полученные из первых принци-

пов с использованием модифицированного обменно-корреляционного потенциала, электронной структуры, энергий поглощения и параметров пространственного строения F-, V<sub>K</sub>- и H-центров в галоидных кристаллах. В частности, оценено экспериментально неизвестное поглощение H-центра в LiF, энергия  $\Sigma$ -полосы которого составляет 4.97 eV.

3. Обоснование использования в рамках зонных расчетов асимметричной модели АЛЭ в ЩГК на основе удовлетворительного согласия вычисленных параметров триплетного асимметричного АЛЭ с экспериментальными данными. Подтвержден вывод о собственном характере люминесценции триплетного АЛЭ в LiF около 3.4 eV (расчет V3LYP40 дает 3.78 eV).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением хорошо апробированного программного пакета зонных расчетов CRYSTAL, в котором реализовано ЛКАО-представление для кристаллических орбиталей, и подтверждается согласием полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также результатами предшествующих расчетов.

**Публикации и апробация работы.** Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных экспертным советом ВАК по физике. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XIII Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (RPC-13, г. Томск, 10-15 сентября 2006 г.), Международной научной конференции «Моделирование физико-химических процессов в физике конденсированного состояния» (Казахстан, г. Актобе, 11-12 мая 2007 г.), 15-ой Международной конференции «Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter» (France, Lyon, 7-11 July 2008), IX Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-9, г. Екатеринбург, 17-23 ноября 2008 г.), IV Уральском семинаре «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений» (ТТД-2008, г. Екатеринбург, 13-14 ноября 2008 г.), 15-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15, Кемерово – Томск, 26 марта – 2 апреля 2009 г.), XIV Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (RPC-14, Казахстан, г. Астана, 6-10 октября 2009 г.), VII Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (г. Томск, 2-10 октября 2010 г.).

**Личный вклад автора.** Основная часть расчетов, представленных в работе, интерпретация и формулировка результатов и соответствующих защищаемых поло-

жений сделаны лично автором.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 189 страниц, включая 52 рисунка, 49 таблиц и список литературы из 110 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулированы актуальность темы, цель диссертационной работы, её научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены теоретические основы современных зонных расчетов: теории Хартри-Фока (HF) и функционала плотности (DFT). Описаны как сами приближения, так и их формулировка для случая периодических систем, т. е. кристаллов. Особое внимание уделено подходам к моделированию дефектов зонными методами. Здесь наиболее широко применяемым подходом является схема суперячейки. Однако ее использование требует соблюдения принципов, которые дают возможность устранить ошибки, возникающие из-за самого метода, и ведут к простому критерию достоверности количественных оценок: сходимости параметров с увеличением размера суперячейки.

Помимо этого на пути исследования собственных дефектов особенно автолокализованных электронно-дырочных состояний возникает проблема метода. Принципиальные недостатки стандартных приближений на базе теорий HF и DFT не позволяют корректное моделирование интересующих дефектов. На этом фоне корреляционных проблем HF-приближения и ошибок DFT перспективным выглядит применение гибридных схем. Однако стандартный гибридный функционал B3LYP не устраняет всех ошибок DFT-методов (самовзаимодействие и чрезмерная делокализация электронных состояний), что проявляется, например, в нефизических результатах при моделировании  $V_K$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Это приводит к поиску гибридной схемы с нестандартной долей HF-обмена, оптимальное значение которой в данной работе должно определяться не только совокупностью хорошо согласующихся с экспериментом результатов по свойствам идеальных кристаллов и простейших дефектов в них (гл. II), но и подтверждением существования физического явления – образование химической связи в  $V_K$ -центре (гл. III). Апробированный таким образом нестандартный гибридный функционал позволит в дальнейшем моделировать более сложные (многокомпонентные) дефекты, например, АЛЭ.

**Во второй главе** представлены результаты моделирования электронной струк-

туры и физических свойств идеальных кристаллов и с простейшим электронным точечным дефектом (F-центром). Объектами являются кристаллы со структурой NaCl (LiF, NaCl и KCl), флюорита (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>) и со структурой CsCl (CsCl, CsBr и CsI). Изучению их электронных свойств посвящено большое количество работ как экспериментального, так и теоретического характера. Однако при использовании нового метода моделирования первым и достаточно важным этапом является адекватное описание энергетических характеристик зон (валентной и проводимости), их парциального состава, а также объемных свойств идеальных кристаллов. Расчеты с применением нестандартного гибридного функционала B3LYP40 с 40% HF-обмена передают физически корректную картину не только для V<sub>K</sub>-центров в NaCl [13] и CaF<sub>2</sub>, но и для идеальных кристаллов. Исходя из этого, можно ожидать, что данная гибридная схема B3LYP40 будет давать неплохие результаты для других кристаллов, а также для иных электронных и дырочных дефектов.

В табл. 1 приведены данные расчета по постоянной решетки ( $a$ ) и модулю объемной упругости ( $B$ ). Здесь видно, что максимальное отклонение по  $a$  не превышает 10% (CsI) для HF-метода и 7.3% (CsBr) для B3LYP40. При этом почти во всех случаях вычисленные значения  $a$  переоценивают эксперимент, что сказывается на величинах  $B$ , в основном недооцениваемых при моделировании. Одной из причин последнего факта является то, что сам модуль  $B$  обратно пропорционален  $a^3$ . В целом же приведенные параметры кристаллов демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными значениями, что характеризует корректность используемых приближений и базисных наборов.

Электронную структуру кристаллов вкратце можно охарактеризовать зарядами атомов и шириной энергетических зон (табл. 2). Эффективные заряды, полученные из распределения плотности заряда по Малликену, свидетельствуют о чисто ионном характере химической связи в данных соединениях: для катионов заряд близок соответственно к +1 или +2, для анионов к –1. Оба используемых метода дают одинаковую картину с точки зрения формирования энергетических зон, однако количественная оценка ширины запрещенной зоны, полученная методом B3LYP40, сущест-

Таблица 1.

Основные параметры кристаллов:  $a$  – постоянная решетки (Å);  $B$  – модуль объемной упругости (GPa)

	LiF		NaCl		KCl		CsCl		CsBr		CsI		CaF <sub>2</sub>		SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>	
	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$	$a$	$B$
HF	4.018	80.2	5.796	22.4	6.540	16.2	4.479	13.4	4.713	10.5	5.018	8.6	5.533	86.6	5.900	70.3	6.369	54.5
B3LYP40	4.004	79.7	5.686	25.2	6.407	18.0	4.392	14.8	4.607	12.6	4.884	10.3	5.491	98.0	5.847	74.4	6.305	57.3
эксп.	4.01	69.9	5.595	26.6	6.248	19.7	4.120	16.7	4.295	14.3	4.567	11.9	5.463	88.2	5.800	74.6	6.2	60.6



венно ближе к экспериментальной (расхождение составляет единицы процентов и только для CsI и BaF<sub>2</sub> – 13-14%, что связано, по-видимому, с неучетом релятивистских эффектов в валентной зоне йода, цезия и бария). Что же касается рассчитанной ширины валентной зоны, то для её корректного сравнения с экспериментом требуются более точные методы измерения, чем оценка ширин пиков в простых фотоэлектронных спектрах (к сожалению, это не было сделано для кристаллов CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>).

В любых галоидных кристаллах наиболее простыми и изученными собственными дефектами являются F-центры. Именно они и выбраны для дальнейшего исследования, поскольку обладают целым рядом интересных характеристик, которые можно наблюдать экспериментально. К ним относятся, в первую очередь, оптическое поглощение и парамагнитные свойства неспаренного электрона F-центра. Для теоретического описания данного дефекта используется несколько модифицированная водородоподобная модель, в рамках которой центром притяжения для волновой функции электрона является не точечное ядро, а вакансия с эффективным кулоновским полем. Таким образом, волновая функция оказывается диффузной (F-центр имеет большой радиус охвата) и «накрывает» несколько сфер окружения дефекта. По результатам расчетов выяснено, что волновая функция F-центра достаточно точно может быть описана диффузной *s*-оболочкой с единственным гауссианом. Такой подход позволяет варьировать базисный набор, меняя состояние дефекта, например, с основного (*s*) на возбужденное (*p*).

В моделировании F-центров значимым является вопрос, связанный с размером суперячейки (SC). Предварительные вычисления показали, что для исследования данных дефектов достаточной оказывается суперячейка, состоящая из 120-250 ато-

Таблица 2.

Основные характеристики электронной структуры идеальных кристаллов: *q* – заряды анионов и катионов (в единицах |*e*|); *E<sub>g</sub>* – ширина запрещенной зоны, *E<sub>v</sub>* – ширина валентной зоны, *E<sub>g2</sub>* – ширина второй энергетической щели (все энергии в eV)

	<i>q</i> <sub>кат.</sub>		<i>q</i> <sub>ан.</sub>		<i>E<sub>g</sub></i>			<i>E<sub>v</sub></i>			<i>E<sub>g2</sub></i>		
	HF	B3LYP40	HF	B3LYP40	HF	B3LYP40	эксп.	HF	B3LYP40	эксп.	HF	B3LYP40	эксп.
LiF	0.975	0.959	-0.975	-0.959	21.6	14.2	14.2	3.6	3.4	3.5	21.9	18.4	-
NaCl	0.970	0.938	-0.970	-0.938	13.9	8.6	8.6	2.1	2.1	1.8	14.4	11.9	-
KCl	0.984	0.965	-0.984	-0.965	14.6	9.1	8.7	1.1	1.0	1.2	12.3	10.6	10-13
CsCl	0.979	0.975	-0.979	-0.975	12.4	7.67	8.3	0.9	0.8	1.05	5.5	5.5	4.0
CsBr	0.993	0.980	-0.993	-0.980	12.3	7.66	7.3	1.0	0.9	1.35	6.5	6.0	4.5
CsI	0.994	0.975	-0.994	-0.975	11.6	7.27	6.2	1.2	1.1	1.65	7.6	6.7	5.2
CaF <sub>2</sub>	1.877	1.865	-0.938	-0.933	20.11	12.56	12.3	2.0	3.1	4.8	16.4	14.7	12.8
SrF <sub>2</sub>	1.921	1.873	-0.961	-0.936	19.85	12.59	11.6	1.7	1.8	4.4	9.9	9.6	7.9
BaF <sub>2</sub>	1.919	1.873	-0.959	-0.936	19.94	12.46	11.0	1.5	1.4	3.4	5.1	5.9	3.8/5.8

мов. Поэтому для расчета F-центров в ЩГК со структурой NaCl выбрана SC из 128 атомов, со структурой CsCl – SC из 250 атомов, а для фторидов щелочноземельных металлов взята SC из 192 атомов.

Важным при исследовании дефекта является учет релаксаций всех его соседей, что было выполнено в полном объеме для всех кристаллов. Здесь в качестве общих выводов можно отметить, что направления сдвигов атомов окружения соответствуют симметрии дефектного кристалла, наибольшие смещения малы (около или даже менее 1%) и максимальны для первых двух координационных сфер. Значительную роль в релаксации играет тип ближайших к F-центру катионов. Именно эти катионы, отталкиваясь друг от друга и совершая наибольшие сдвиги, приводят к общей направленности релаксаций в сторону от F-центра. Особенно хорошо это демонстрируют кристаллы с флюоритной структурой, где отсутствие катиона дает обратную тенденцию.

Присутствие неспаренного электрона показано на зонной диаграмме на рис. 1 для кристалла LiF (расчет B3LYP40). Здесь занятый уровень электрона F-центра находится в запрещенной зоне (непрерывные линии); соответствующий электронно-дырочный уровень располагается в структуре электронов с другим спином ближе к

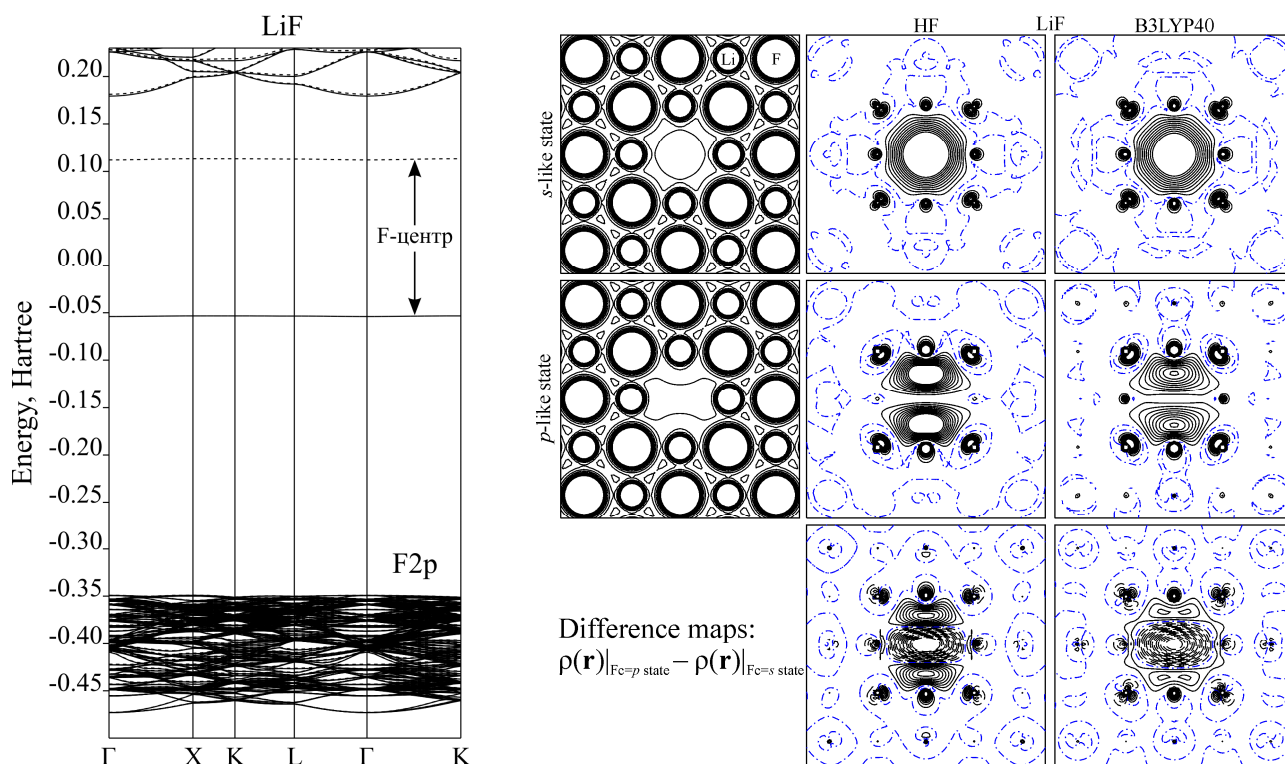


Рис. 1. Зонная структура и карты зарядовых (крайние слева) и спиновых (в центре и справа) плотностей F-центров в LiF в плоскости (100), расчет HF и B3LYP40, SC128. Для зарядовых карт показаны изолинии от 0.01 до 0.1 е/бо<sup>3</sup> с интервалом 0.01 е/бо<sup>3</sup>, для спиновых карт от -0.01 до +0.01 е/бо<sup>3</sup> с интервалом 0.001 е/бо<sup>3</sup> и для разностных карт от -0.015 до +0.015 е/бо<sup>3</sup> с интервалом 0.001 е/бо<sup>3</sup>. Непрерывные, штрихпунктирные и штриховые линии на картах относятся к положительным, нулевым и отрицательным значениям плотности соответственно.

зоне проводимости (штриховая линия). Следует отметить, что HF-приближение тоже дает два дефектных уровня в запрещенной зоне, но энергетическая разность в этом случае существенно больше. Такая картина характерна для всех кристаллов. Появление занятого энергетического уровня в запрещенной щели приводит к возникновению дополнительной полосы поглощения. Наиболее корректным способом определения ее энергии является метод  $\Delta$ SCF с применением принципа Франка-Кондона. Такой подход позволяет учитывать должным образом поляризацию окружения F-центра в обеих интересующих конфигурациях. Необходимость последнего наглядно подчеркивают различия в распределении спиновых плотностей на соответствующих картах (*s* и *p* на рис. 1).

Карты спиновой плотности возбужденной конфигурации F-центра показывают, что вместо одного центра локализации, присущего *s*-оболочке, появляются два, соответствующие *p<sub>z</sub>*-орбитали и расположенные вдоль оси *Oz* (в плоскости (001) такие центры отсутствуют). При этом спиновая поляризация распространяется дальше, чем в основном состоянии дефекта, и заметна не только на его ближайших соседях. Таким образом, смена состояния F-центра приводит к значительному переносу заряда, изменяя тем самым зарядовые состояния близлежащих ионов, что можно наблюдать на разностных картах (см. нижняя часть рис. 1).

Энергии оптического поглощения F-центров приведены в табл. 3 вместе с соответствующими экспериментальными результатами. В целом данные HF-расчета на 19-54% переоценивают эксперимент, тогда как метод B3LYP40 более точно описывает параметры возбуждения дефекта и показывает отклонения в основном в единицы процентов.

Прямое сопоставление экспериментальных и расчетных данных возможно для констант сверхтонкого взаимодействия. По их значениям можно отметить, что HF-приближение для представленных кристаллов показывает качественное согласие с экспериментом, тогда как гибридный метод B3LYP40 помимо этого дает в основном лучшие количественные результаты [4,5,16,17].

Приведенные выше данные и выводы в отношении нестандартного гибридного функционала предполагают возможность корректного моделирования с помощью B3LYP40 других дефектов в матрицах представленных кристаллов.

**В третьей главе** изложены результаты моделирования собственных дырочных

Таблица 3.  
Энергии поглощения F-центров  
в галоидных кристаллах (eV)

кристалл	HF	B3LYP40	эксп.
LiF	6.05	4.98	5.102
NaCl	3.33	2.86	2.77
KCl	2.81	2.40	2.31
CsCl	2.59	2.21	2.17
CsBr	2.32	1.79	1.93
CsI	2.01	1.54	1.65
CaF <sub>2</sub>	4.37	3.66	3.3
SrF <sub>2</sub>	3.87	3.06	2.85
BaF <sub>2</sub>	3.12	2.39	2.03

центров в ЩГК (на примере LiF, NaCl и KCl). Неотъемлемой частью этих дефектов является молекулярный ион  $X_2^-$  с локализованной на двух смежных ионах галоидов дыркой. Если он занимает центрально-симметричное положение относительно двух анионных узлов вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , то образуется  $V_K$ -центр, если одноузельную позицию, то – Н-центр, ориентированный вдоль  $\langle 111 \rangle$  или вдоль  $\langle 110 \rangle$ . В некотором смысле данные дырочные центры, хотя и состоят из двух атомов, являются простейшими, поскольку рассматриваются целостно как составной компонент АЛЭ или F,H-пары. Поэтому глубокое понимание атомной структуры и природы оптических переходов в них чрезвычайно важно не только для описания их особенностей, но и при анализе свойств более сложных дефектов.

В плане теоретического изучения этих центров проведено немало исследований, однако на поверхности остается достаточно нерешенных до сих пор проблем, вызванных, в первую очередь, ошибками используемых методов расчета. Так, HF-приближение дает перелокализованное решение для  $V_K$ -центра, что требует учета корреляций, тогда как стандартные методы DFT (приближение локальной плотности (LSDA), обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) и гибридный функционал B3LYP) предсказывают стабильность только для делокализованной (свободной) дырки, что противоречит экспериментальным данным. В случае же с Н-центром в KCl обе теории показывают энергетически выгодным неверное направление его ориентации. Такое некорректное описание локализованного дырочного состояния поднимает вопросы об адекватности моделирования электронно-дырочных дефектов, например, АЛЭ. Поэтому данная глава посвящена изучению структуры и свойств дырочных центров с помощью нестандартного гибридного функционала B3LYP40, который позволяет решить упомянутые проблемы.

Представление  $V_K$ -центра в галоидных кристаллах как полярона малого радиуса обусловлено образованием между его атомами ковалентной связи, не свойственной ионным диэлектрикам. Именно она в противовес маделунговскому потенциалу играет определяющую роль при стабилизации зонной дырки. Два узла  $V_K$ -центра, частично освобождаемые сдвигом анионов, имеют в кристалле эффективный положительный потенциал, причем он тем больше, чем сильнее смещены друг к другу атомы из своих узлов. В случае небольшого энергетического барьера для распада молекулы  $X_2^-$ , предсказываемого некоторыми методами, эффективный положительный потенциал может скомпенсировать этот барьер, являющийся необходимым условием рождения двухгалоидного иона  $X_2^-$ . Таким образом, неэлементарность дефекта проявляет ошибки используемых приближений и, как следствие, создает дополнительные трудности при выборе метода моделирования  $V_K$ -центра.

Для разъяснения этого момента рассмотрен процесс формирования автолокализованной дырки (АЛД) в NaCl с использованием следующих расчетных схем: HF-метода, гибридного функционала B3LYP и нестандартной гибридной схемы B3LYP40 (с 40% HF-обмена). Результаты расчета кривых потенциальной энергии при смещении ионов хлора вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  друг к другу представлены на рис. 2, где видно, что в отличие от стандартного гибридного функционала B3LYP40 и HF-метод дают четкий минимум, соответствующий равновесной конфигурации  $V_K$ -центра. Поэтому все последующие расчеты выполнены на основе этих двух приближений в суперячейке из 216 атомов, которая выбрана по результатам анализа ряда параметров  $V_K$ -центра в трех SC.

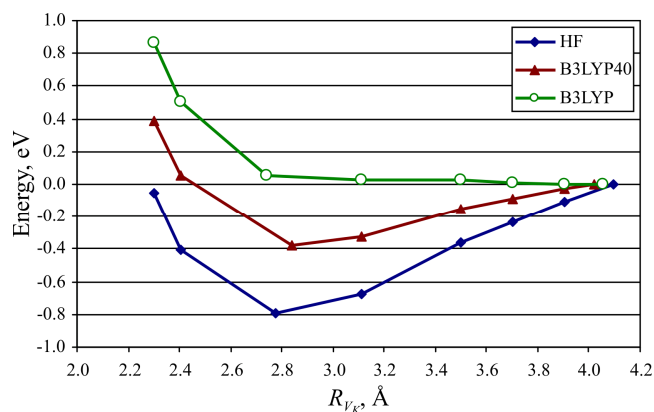


Рис. 2. Конфигурационные кривые потенциальной энергии для  $V_K$ -центра в NaCl (SC64). Ноль энергии соответствует системе с  $R_{VK}$ , равным расстоянию хлоров в идеальной решетке.

По релаксации ближайшего окружения АЛД оба метода дают качественно близкие результаты. Наибольшему смещению во всех кристаллах подвергаются атомы  $V_K$ -центра. Их релаксация в зависимости от метода и кристалла лежит в пределах от 10.7% до 14.3%. Такой значительный сдвиг обусловлен образованием в дефекте ковалентной связи. Если сравнить дистанцию между атомами галоида в уединенном ионе  $X_2^-$  и в  $V_K$ -центрах (табл. 4), то можно увидеть, что расстояние в  $V_K$ -центрах стремится к дистанции в соответствующем молекулярном образовании, однако отличается от него на 0.5-2%. Это проявляется в собственных характеристиках центра, поскольку они сильно зависят от взаимного положения атомов.

В целом данные по релаксации  $V_K$ -центра качественно близки к результатам, полученным при HF-расчете этого дефекта в ЦГК с использованием программных кодов ICESAP и CLUSTER, что подтверждает возможность моделирования дырочных центров (даже заряженных) при использовании периодических граничных условий и говорит об адекватном описании дефекта с помощью метода суперячейки.

В результате автолокализации дырка распределяется на двух атомах, формируя отщепленные от валентной зоны уровни, среди которых определяющим свойства

Таблица 4.  
Равновесное расстояние (в Å) для уединенного молекулярного иона  $X_2^-$ ,  $V_K$ -центра и H-центра в ЦГК

метод	$F_2^-$	LiF, $V_K$	LiF, Hc	$Cl_2^-$	NaCl, $V_K$	NaCl, Hc	KCl, $V_K$	KCl, Hc
HF	1.916	1.906	1.737	2.726	2.755	2.520	2.754	2.575
B3LYP40	1.965	1.975	1.771	2.758	2.808	2.534	2.798	2.600
эксп.	-	2.01	1.90	-	2.64	-	2.61	2.51

дефекта является дырочное состояние. Оно практически полностью локализовано на волновых функциях атомов  $V_K$ -центра, заряд которых составляет примерно по  $-0.5 |e|$ , о чём свидетельствует распределение спиновой плотности на картах на рис. 3. При этом на соседних атомах неспаренный электрон себя практически не проявляет.

На рис. 3 также изображены вычисленные в SC216 с применением метода B3LYP40 полные и парциальные плотности состояний для электронов со спином вверх ( $\alpha$ -электроны) и вниз ( $\beta$ -электроны). Пространственное разделение компонент валентной  $p$ -оболочки атомов  $V_K$ -центра реализовано при ориентации оси  $Oz$  вдоль кристаллографического направления  $[110]$ , оси  $Ox$  – вдоль  $[001]$  и оси  $Oy$  – вдоль  $[1-10]$ . Отщепленный от валентной зоны дырочный уровень находится в  $\beta$ -спектре в парциальной плотности  $p_z$ -орбиталей ( $\sigma_u$ ). Пик вблизи дна валентной зоны кристалла здесь же можно связать с  $\sigma_g$ -орбиталью. Аналогичное разделение пиков наблюдается для  $p_x$ - и  $p_y$ -плотностей, соответствующих  $\pi$ -связям в молекулярном ионе  $X_2^-$ -центра. При этом в случае каждой  $p$ -компоненты выше по энергии расположены пики антисвязывающих орбиталей –  $\pi_g$ . Обозначение пиков плотности состояний в виде молекулярных орбиталей довольно условно в кристаллической среде. Особенно

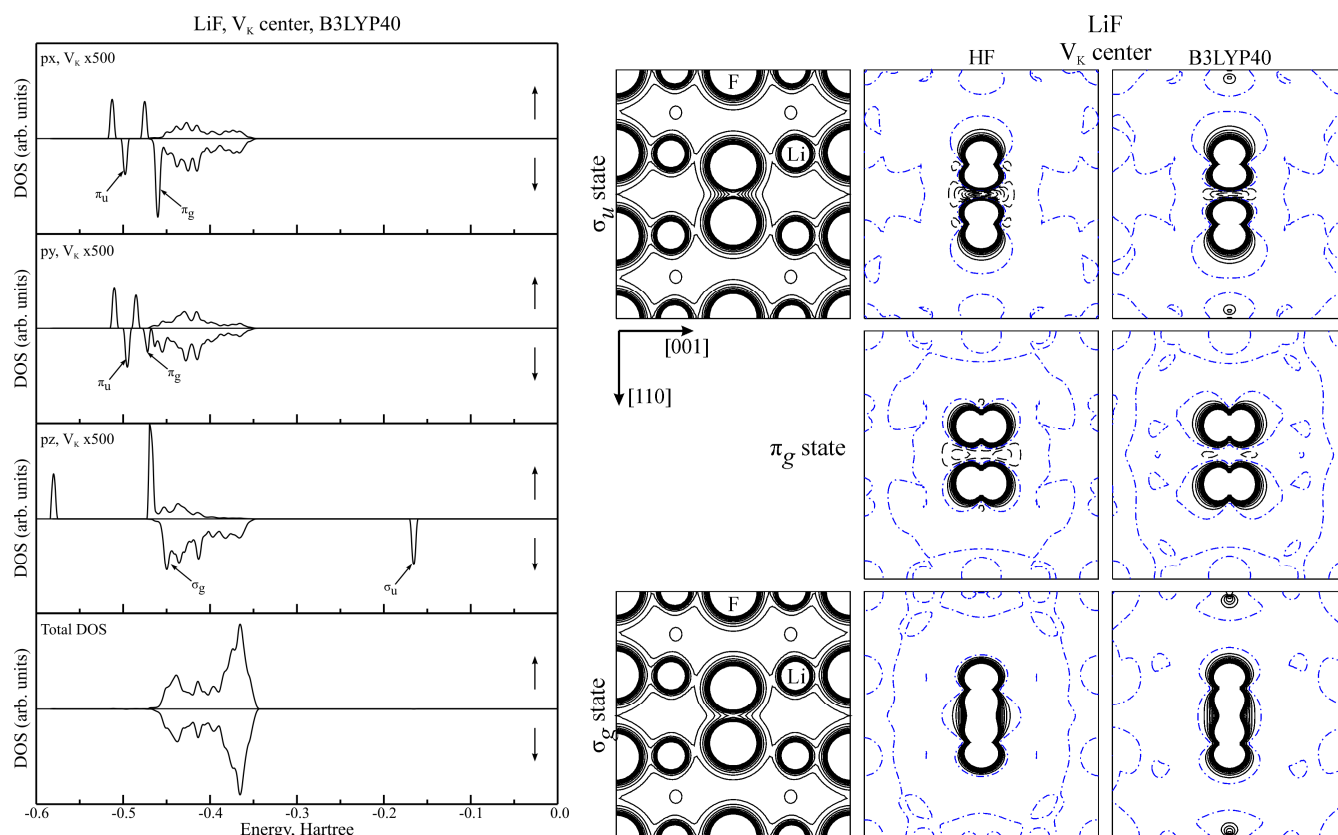


Рис. 3. Полные (Total DOS) и парциальные плотности состояний, карты зарядовых (крайние слева) и спиновых (по центру и справа) плотностей  $V_K$ -центра в LiF в плоскости (1-10) по результатам методов HF и B3LYP40, SC216. Вверху карты основного состояния  $\sigma_u$ , в середине и внизу возбужденных состояний  $\pi_g$  и  $\sigma_g$ . Остальные пояснения см. рис. 1

это заметно на примере LiF, где пик  $\sigma_g$ , находясь в области валентной зоны, размывается и предстает в виде распределения.

Экспериментально у  $V_K$ -центра наблюдаются две полосы поглощения:  $\Sigma$ -полоса (переход  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ ) и  $\Pi$ -полоса (переход  $\pi_g \rightarrow \sigma_u$ ). Разница уровней в спектрах плотности состояний дает для

$\Sigma$ -полосы значение в 5.2 eV (NaCl) и 5.0 eV (KCl). В LiF из-за размытия пика  $\sigma_g$  такое определение не возможно. Энергия  $E_\pi$ , очевидно, немногим отличается от приведенных значений, что не отвечает реальному положению вещей, когда энергии двух указанных полос различаются в два раза. Это всё демонстрирует ограниченность прямой оценки оптических характеристик дефекта по электронному спектру, что связано с различной поляризацией центра и его окружения в разных электронных конфигурациях. Поэтому энергии оптического поглощения  $V_K$ -центров рассчитаны методом  $\Delta SCF$  с использованием HF и B3LYP40 в SC216 (табл. 5). В целом полученные данные по  $E_\pi$  согласуются с ИК характером  $\Pi$ -полосы. В дополнение для  $V_K$ -центра в кристалле LiF в табл. 5, как пример, приводится вычисленное значение энергии  $E_\sigma$ , которое хорошо согласуется с экспериментом для гибридного функционала. Карты, соответствующие  $\pi_g$ - и  $\sigma_g$ -состоянию, приведены в нижней части рис. 3.

Аналогично исследованию  $V_K$ -центра рассмотрен Н-центр в выбранной для него суперячейке из 216 атомов. В ЩГК экспериментально наблюдаются две конфигурации Н-центра, поэтому в каждом кристалле при учете полных релаксаций была выявлена энергетически более выгодная из них (табл. 6). В LiF и NaCl ориентация дефекта вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , соответствующая эксперименту, была подтверждена обоими методами (при размещении Н-центра вдоль  $\langle 110 \rangle$  в LiF решение вообще расходится). В случае с KCl согласие расчетных данных с экспериментальными до сих пор не было получено. В отличие от них гибридная схема B3LYP40 показала ориентацию Н-центра в KCl вдоль  $\langle 110 \rangle$  как более выгодную, что полностью согласуется с экспериментом. Следует отметить, что не дает верной ориентации дефекта и стандартный гибридный метод B3LYP. Всё это говорит о правильном описа-

Таблица 5.  
Энергии  $\Pi$ -полосы поглощения  $V_K$ -центров в LiF, NaCl и KCl ( $E_\pi$ ) и  $\Sigma$ -полосы для LiF ( $E_\sigma$ ) (в eV)

кристалл		HF	B3LYP40	эксп.
LiF	$E_\pi$	2.24	1.67	1.65
	$E_\sigma$	4.92	3.46	3.48
NaCl		1.64	1.21	-
KCl		1.61	1.25	1.65

Таблица 6.  
Разности полных энергий суперячеек с Н-центром, ориентированным вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ ,  $\Delta E = E_{\langle 110 \rangle} - E_{\langle 111 \rangle}$  (в eV)

метод	HF			B3LYP40			B3LYP	
SC	54	128	216	54	128	216	54	128
NaCl	0.087	0.105	0.112	0.021	0.057	0.114	-	-
KCl	0.062	0.127	0.071	-0.020	-0.084	-0.013	0.074	0.103

нии межатомных взаимодействий функционалом B3LYP40.

Деформация решетки в ЩГК, связанная с внедрением Н-центра, рассчитана двумя методами (HF и B3LYP40). Во всех кристаллах направления релаксаций соответствуют симметрии дефекта и зависят от его ориентации. Оба метода показывают качественно близкие результаты по смещениям ближайшего окружения иона  $X_2^-$ . В целом картина релаксации выглядит следующим образом. При ориентации дефекта вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , т. е. в кристаллах LiF и NaCl, почти все соседние ионы сдвигаются в сторону от Н-центра. В кристалле KCl, ввиду другой ориентации, ближайшие катионы, которые лежат в плоскости (1-10), проходящей через ось дефекта, сдвигаются в сторону Н-центра. Остальные ионы в целом смещаются в направлении от дефекта. Для самого Н-центра характерно уменьшение длины ковалентной связи по сравнению не только с уединенным ионом  $X_2^-$ , но и с  $V_K$ -центром (табл. 4), что связано уменьшением размеров зоны, в которой находится дефект, до одного узла решетки. В результате этого ион  $X_2^-$  сжимается под действием возросших напряжений. Иными словами, окружающий кристалл оказывает большее влияние на Н-центр. С другой стороны, наличие двухатомной молекулы в одном узле, а также общая направленность релаксаций соседей в сторону от дефекта позволяет сделать вывод о том, что внедрение Н-центра приводит к набуханию кристалла в локальной области его расположения.

Наличие Н-центра в идеальном кристалле отражается на электронных свойствах системы. Результаты анализа заселенности орбиталей по Малликену показывают преимущественную локализацию неспаренного электрона на атомах дефекта во всех кристаллах (их заряды одинаковы и близки к  $-0.5 |e|$ ). Для распределения молекулярных орбиталей в случае Н-центра характерно то же, что и для электронной структуры  $V_K$ -центра.

Поглощение дефекта, как и прежде, получено на основе метода  $\Delta SCF$  с использованием HF и B3LYP40 в SC216. Значения энергий переходов  $E_\pi$  в целом согласуются с экспериментом (табл. 7). Для Н-центра в LiF еще приводится вычисленное значение  $E_\sigma$ . HF-метод показывает большую величину  $E_\sigma$ , гибридный функционал дает меньшую цифру, которая близка к 5 eV. Эти значения являются гипотетическими, т. к. оптические характеристики Н-центра в LiF экспериментально не

Таблица 7.  
Энергии  $\Pi$ -поглощения ( $E_\pi$ ) Н-центра в LiF, NaCl и KCl и  $\Sigma$ -поглощения только для LiF ( $E_\sigma$ ); энергии поглощения для уединенного иона  $F_2^-$  при  $R$ , равном его равновесному расстоянию (табл. 4) и дистанции в Н-центре в LiF (в eV)

		HF	B3LYP40	эксп.
LiF	$E_\pi$	3.41	2.93	-
	$E_\sigma$	6.69	4.97	-
$F_2^-$ ( $R_{min} / R_{He}$ )	$E_\pi$	1.95 / 2.69	1.63 / 2.32	-
	$E_\sigma$	4.61 / 6.18	3.64 / 5.18	-
NaCl		2.57	2.16	2.38
KCl		2.35	2.05	2.38



изучены до настоящего времени. Однако успешное применение B3LYP40 для расчета  $\Pi$ - и  $\Sigma$ -полос  $V_K$ -центра в LiF (табл. 5) позволяет говорить о достоверном предсказании этим функционалом характеристик Н-центра.

Для ответа на вопрос, почему энергия поглощения  $E_\sigma$  Н-центра в LiF на  $\sim 1.5$  eV больше, чем в случае АЛД, можно рассмотреть уединённый ион  $F_2^-$ . При межатомном расстоянии равном равновесному в  $F_2^-$  (табл. 4) по поглощению этот ион близок к  $V_K$ -центру. Однако уменьшение  $F_2^-$  до размеров Н-центра в LiF приводит к возрастанию  $E_\sigma$  как раз на  $\sim 1.5$  eV, что показывают результаты табл. 7. Аналогичная тенденция характерна и для  $\Pi$ -полосы. Таким образом, можно подчеркнуть сильную зависимость свойств молекулярного иона  $X_2^-$  от межатомного расстояния.

**В четвертой главе** представлены результаты моделирования свойств триплетных автолокализованных экситонов с асимметричной (off-центральной) конфигурацией в ЩГК LiF, NaCl и KCl. Предыдущие расчеты АЛЭ были выполнены в основном в рамках кластерных моделей с использованием HF-приближения, недостатком которого является неучет электронной корреляции и переоценка локализации электронных состояний. Применение методов на основе DFT не дало удовлетворительных результатов по АЛЭ в ЩГК, предсказав большую стабильность для свободного экситона. Делокализация в DFT-расчетах связана с ошибкой самовзаимодействия. Выполненное в данной работе моделирование различных центров в ЩГК с использованием новой схемы нестандартного гибридного функционала B3LYP40 показало адекватность результатов и возможности метода в плане изучения как электронных, так дырочных дефектов (см. гл. II и III). Это позволяет предполагать хорошую эффективность применения B3LYP40 и для двухкомпонентных образований наподобие АЛЭ.

АЛЭ, как и  $V_K$ -центр, занимает два анионных узла вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  и может иметь две конфигурации, причем в триплетном состоянии в большинстве ЩГК он обладает асимметричной структурой со смещенным центром дырочного ядра (рис. 4). При этом по наблюдаемым свойствам асимметричный АЛЭ делят еще на два типа по величине смещения  $Q_2$ . II тип обладает меньшим сдвигом из центрально-симметричной позиции, чем III тип.

Особенностью АЛЭ является наличие двух неспаренных электронов, один из которых распре-

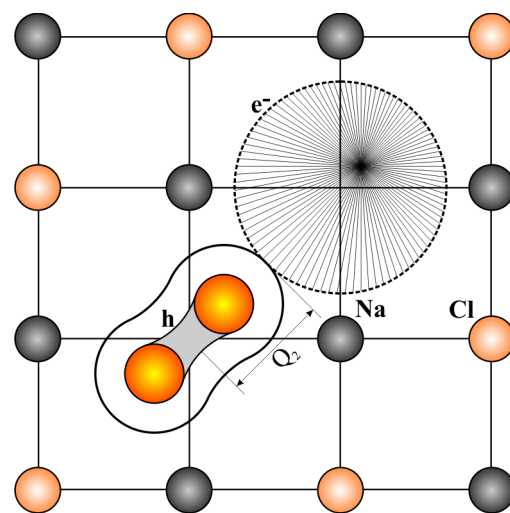


Рис. 4. Схематическое представление асимметричной конфигурации АЛЭ в ЩГК.

делен на ионах дырочного ядра, а другой локализован в пространстве кристалла вблизи них. Если для описания дырки необходима модель, подобная  $V_K$ -центру, то для второго электрона требуется собственная волновая функция, поэтому для моделирования электронной составляющей АЛЭ использован подход, успешно примененный при расчёте F-центров в ЩГК (см. гл. II).

Необходимым является определение размерности суперячейки, поскольку её величина в случае АЛЭ играет критически важную роль, что связано со значительными размерами дефекта. Поэтому в трех суперячейках с 54, 128 и 216 ионами проведен анализ ряда параметров, касающихся пространственной и электронной структуры, а также энергии люминесценции триплетного АЛЭ в NaCl в равновесной геометрии. Он показал, что приемлемой для исследования свойств дефекта будет суперячейка, состоящая из 216 атомов. Именно в ней методами HF и B3LYP40 выполнены все последующие расчеты.

На рис. 5 представлен фрагмент суперячейки, содержащей АЛЭ и его ближайшее окружение. Здесь изображены все ионы, ограниченные плоскостью (001) и испытывающие смещение более 1% от постоянной решетки хотя бы для одного из используемых методов. Интересным является то, что асимметричное смещение  $Q_2$  именно в B3LYP40 дает четкое разграничение АЛЭ на два типа. Для NaCl оно составляет 17% от  $a_0$ , а для LiF и KCl – 28%, при этом меньший сдвиг характерен для АЛЭ II типа, а больший – для АЛЭ III типа, что соответствует принятой классификации для этих кристаллов. В HF такое разграничение хотя и менее выражено, но тоже присутствует.

Фактически наибольшая часть релаксаций в кристаллах связана с атомом X1, вышедшим из своего узла по направлению к X2 (X – F или Cl). Релаксация именно этого иона является определяющей для асимметричного сдвига  $Q_2$ . Для аниона X2 смещение значительно меньше (составляет ~4-15% от  $a_0$ ). Сравнение результатов

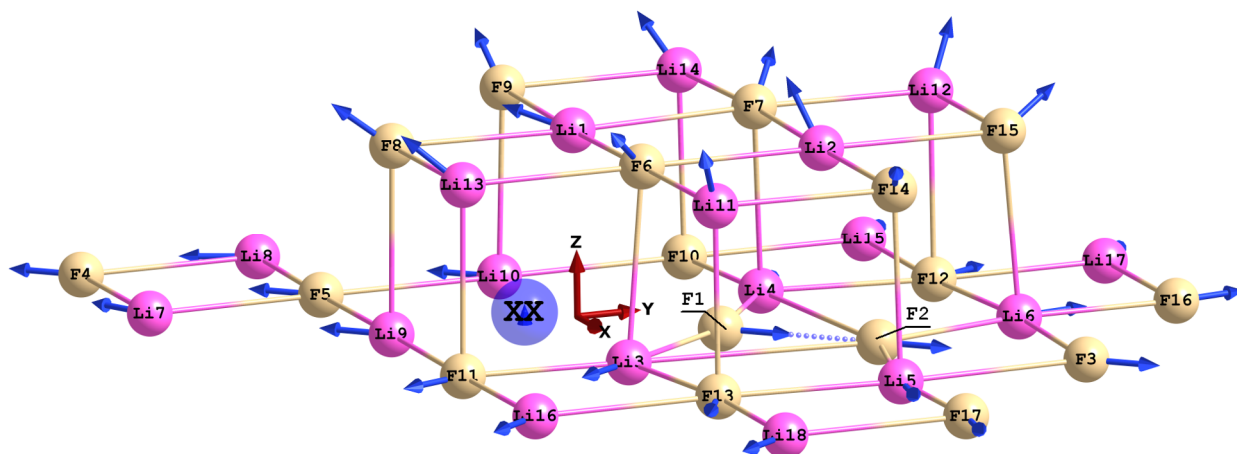


Рис. 5. Релаксация атомов вблизи АЛЭ в LiF по результатам B3LYP40 (SC216). Стрелками показаны направления сдвигов атомов.

HF и B3LYP40 принципиально позволяет разделить окружение дефекта во всех кристаллах на две области: соседи дырочной (справа на рис. 5) и электронной составляющей АЛЭ (слева на рис. 5). Такое разделение связано с различным характером распределения плотности, получаемой в двух расчетах. В итоге, можно обобщить, что в гибридной схеме B3LYP40 релаксация дырочного ядра АЛЭ и его окружения больше, а смещения соседей электронной компоненты меньше, чем в HF-приближении.

По данным, полученным из анализа заселенности орбиталей по Малликену, в случае АЛЭ происходит более значительное перераспределение заряда, чем вблизи простых электронных и дырочных центров. Наибольшие изменения зарядовых состояний происходят на атомах дырочного ядра АЛЭ (F1, F2 и C11, C12). Это тесно связано с распределением спиновой плотности на атомах АЛЭ. По данным HF-метода дырка локализована в основном на ионе X1. Его спиновый заряд в LiF составляет  $0.750 |e|$ , в NaCl  $0.822 |e|$  и в KCl  $0.817 |e|$ . В гибридном расчете спиновые заряды равны примерно по  $0.5 |e|$  для обоих ионов X1 и X2 во всех трех кристаллах. Подтверждением этого являются карты спиновой плотности (рис. 6). На них также видно, что спиновая поляризация более существенна вблизи вакантного узла дефекта, где локализована электронная составляющая АЛЭ. При этом по сравнению с HF-приближением в B3LYP40-расчете спиновая плотность проявляет себя на большем количестве ионов, что связано с делокализирующей тенденцией DFT-функционалов.

Структура одноэлектронных состояний дефекта характеризует возможности проявления АЛЭ в различных спектрах (люминесценции и поглощения). Это обусловлено наличием дырочного и занятого электронного уровня, что можно увидеть на диаграммах плотности состояний. Для выполнения анализа парциальных плотностей состояний в LiF, NaCl и KCl система координат задана так: ось  $Oz$  ориентирована вдоль направления  $[110]$ , ось  $Ox$  – вдоль  $[001]$ , а ось  $Oy$ , перпендикулярная

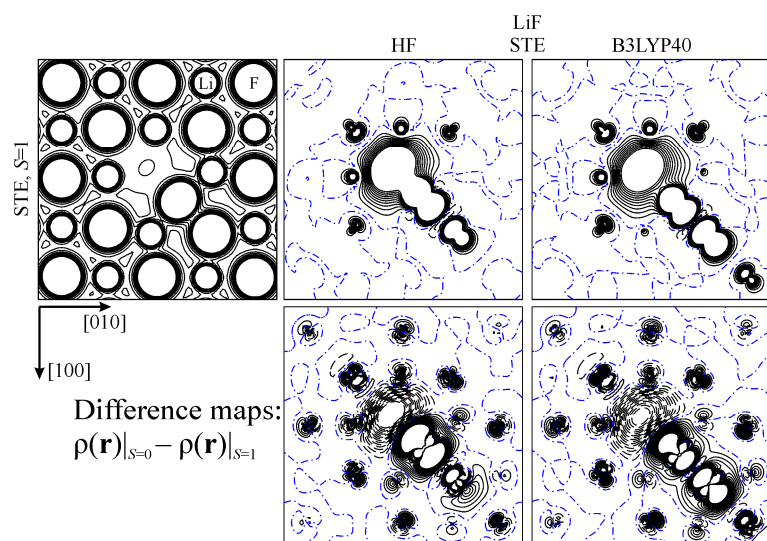


Рис. 6. Карты зарядовой (вверху крайняя слева) и спиновых (вверху по центру и справа) плотностей АЛЭ в LiF в плоскости (001), а также разностные карты (внизу) по результатам методов HF и B3LYP40, SC216. Разностные карты демонстрируют результат разности между зарядовой плотностью синглетного состояния ( $S = 0$ ) и триплетного состояния АЛЭ ( $S = 1$ ). Остальные пояснения см. рис. 1

им, – вдоль [1-10]. С помощью B3LYP40 в SC216 рассчитаны парциальные плотности состояний, представленные отдельно для  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -компонент атома F1 дырочного ядра и суммарно для всех трех составляющих АЛЭ ( $F1F2^- + e^-$ ), что обозначено как STE (рис. 7).

Электронный и дырочный уровни дефекта находятся в запрещенной щели кристалла в разных спиновых фракциях. При этом занятый электронный уровень отстает от зоны проводимости на 5.27 eV в LiF, 2.19 eV в NaCl и 3.08 eV KCl, а локализованное дырочное состояние отщепляется от потолка валентной зоны на 6.99 eV в LiF, 4.01 eV в NaCl и 4.43 eV KCl. Дырочный уровень ( $h^+$ ) обусловлен парциальной плотностью  $p_z$ -орбиталей двух атомов ядра АЛЭ. Эти химически связанные атомы (F1 и F2) рожают схожие электронные спектры, согласованные по структуре. При HF-моделировании получается другой порядок следования уровней дефекта: дырочный уровень оказывается выше по энергии занятого электронного состояния, что обнаруживает принципиальную невозможность оценки энергии люминесценции АЛЭ напрямую по одноэлектронному спектру. Однако использование метода  $\Delta$ SCF позволяет определить эту величину.

Таким образом, по разнице полных энергий двух самосогласованных состояний получены энергетические характеристики АЛЭ (табл. 8). По  $E_{\text{люм.}}$  наиболее близкие к экспериментальным значения показывает метод B3LYP40. Максимальное отклонение здесь меньше 10%. Смена состояния АЛЭ приводит к значительному переносу заряда, что можно наблюдать на разностных картах (нижняя часть рис. 6). Во всех кристаллах перенос заряда осуществляется, как и следовало ожидать, из вакантного узла к месту локализации дырки вдоль направления [110]. Главным приемником электрона, конечно же, являются ионы дырочного ядра АЛЭ, хотя перенос

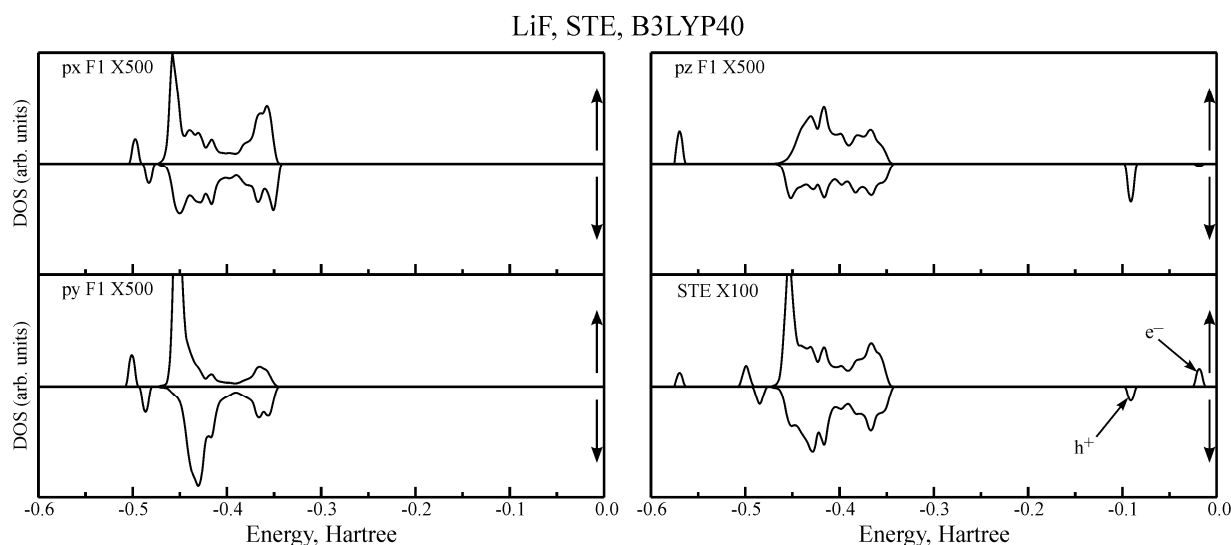


Рис. 7. Парциальные плотности состояний атома F1 дырочного ядра АЛЭ и суммарная парциальная плотность состояний АЛЭ в LiF (STE).

касается и атомов более удаленных сфер.

Поглощение электронной компоненты АЛЭ вычислено аналогично методике расчета поглощения F-центров (гл. II). В этом случае электрон может локализоваться на одной из трех  $p$ -орбиталей и соответственно давать три энергии поглощения. Однако, в отличие от случая F-центра, для АЛЭ успешно удалось смоделировать возбужденное состояние электронной компоненты только в KCl и частично в NaCl. Результаты B3LYP40 хорошо согласуются с экспериментальными значениями

(отклонения здесь составляют максимум 6%). HF-метод показывает погрешность уже как минимум в 19%. Такое положение вещей аналогично ситуации с F-центрами (гл. II) и в совокупности подтверждает, что гибридный метод более точно описывает параметры возбуждения дефектов. В связи с этим можно уточнить некоторые имеющиеся данные. Для АЛЭ в KCl есть два экспериментальных значения энергии  $E_{\text{погл.z}}$ . Первая цифра получена из декомпозиции спектра поглощения, основанной на анизотропии свойств дефекта. Вторая цифра отвечает одному из пиков в изотропном спектре поглощения АЛЭ. Именно последней экспериментальной оценке больше соответствует рассчитанная B3LYP40 энергия  $E_{\text{погл.z}}$ , связанная с переносом электрона вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ .

**В заключении** делается обзор основных результатов, полученных в работе.

**В приложении** представлены оптимизированные для двух методов расчета базисные наборы ионов, составляющих исследуемые кристаллы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполненный анализ имеющихся результатов по гибридным функционалам, показал, что для получения корректного состояния автолокализованных дефектов и их исследования необходимы методы с повышенной долей хартри-фоковского обмена. Расчеты наиболее критичного к выбору метода  $V_K$ -центра продемонстрировали, что по сравнению со стандартным гибридным функционалом B3LYP схема с 40% хартри-фоковского обмена дает корректное основное состояние центра и потому может быть использована для моделирования автолокализованных дефектов.

2. Проведенное моделирование на основе гибридного функционала B3LYP40 с 40% хартри-фоковского обмена показало возможности применения данного метода,

Таблица 8.

Энергии (в eV) люминесценции и поглощения АЛЭ в LiF, NaCl и KCl (SC216)

кристалл	энергия	HF	B3LYP40	эсп.
LiF	$E_{\text{люм.}}$	5.14	3.78	3.44
NaCl	$E_{\text{люм.}}$	4.01	3.72	3.4
	$E_{\text{погл.x}}$	2.73	2.00	2.12
	$E_{\text{погл.y}}$	2.91	1.96	1.95
KCl	$E_{\text{люм.}}$	3.29	2.50	2.31
	$E_{\text{погл.x}}$	2.50	2.03	2.10
	$E_{\text{погл.y}}$	2.32	1.80	1.87
	$E_{\text{погл.z}}$	3.02	2.43	2.19 2.45

его результативность и адекватность в отношении описания идеальных галоидных кристаллов, их зонной структуры и объемных свойств, что является принципиально важным для дальнейшего исследования дефектов (в том числе автолокализованных) в этих кристаллах.

3. Выполнены расчеты свойств F-, V<sub>K</sub>- и H-центров. Установлены закономерности в релаксации окружения дефектов. Деформации решетки вблизи F-центра мала (наибольшие смещения около 1% от  $a_0$ ), характер и направленность релаксаций определяются ближайшим к дефекту катионом. Для ближайших соседей дырочных центров в большинстве случаев характерно смещение, связанное с отталкиванием от дефектов. Кроме того, показано влияние кристалла на H-центр, который оказывается сжатым под действием окружающих атомов, что изменяет все характеристики центра. Впервые с помощью метода B3LYP40 предсказана верная ориентация H-центра в KCl вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , чего не было достигнуто с помощью других приближений. Описаны электронные свойства дефектных кристаллов. Установлены основные закономерности и порядок следования уровней дефектов в электронных спектрах. Выявлена ограниченность прямой оценки оптических характеристик дефектов по одноэлектронному спектру, рассчитанному в рамках методов основного состояния, и показана возможность вычисления этих характеристик по разности полных энергий с применением принципа Франка-Кондона. Впервые зонными методами рассчитано поглощение H-центра в LiF, для которого методом B3LYP40 получено значение энергии  $\Sigma$ -полосы, равное 4.97 eV. Кроме того, показано, что резкое увеличение энергии поглощения на  $\approx 1.5$  eV в H-центре по сравнению с V<sub>K</sub>-центром в LiF связано с уменьшением межатомного расстояния в молекулярном ионе  $X_2^-$ . Представленный набор рассчитанных методом B3LYP40 параметров по межатомным расстояниям, энергиям поглощения и парамагнитным константам качественно и количественно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

4. Проведено моделирование триплетного асимметричного АЛЭ в LiF, NaCl и KCl. Анализ электронного строения показал, что в структуре АЛЭ выделяются дырочное ядро, сформированное в виде двухгалоидного молекулярного иона (заряды атомов равны примерно по  $-0.5 |e|$ ), и диффузная электронная составляющая. Полученные методом B3LYP40 энергии триплетной люминесценции и поглощения в электронной компоненте АЛЭ количественно соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Впервые проведенный расчет АЛЭ в LiF подтвердил собственный характер люминесценции триплетного АЛЭ около 3.4 eV (метод B3LYP40 дает 3.78 eV). Сделано предположение о том, что более точной экспериментальной

оценке энергии поглощения электронной составляющей АЛЭ в КСl отвечает цифра 2.45 eV. Именно этой энергии соответствует рассчитанное методом B3LYP40 значение  $E_{\text{полг.э}}$  2.43 eV, связанное с переносом электрона вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ .

## СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Величко А.Н. Расчеты из первых принципов электронной структуры и пластических свойств кристаллов CsCl, CsBr и CsI // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 11. С. 1950-1953.
- [2] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Величко А.Н. Электронная структура и пластические свойства щелочно-галогидных кристаллов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник трудов. Вып. 18. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2005. С. 13-20.
- [3] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Варахсин А.Н., Постников А.В., Макаров А.С. Электронная структура системы BaF<sub>2</sub>:La // Вестник УГТУ – УПИ. Экспериментальная физика. Приборы и методы. 2006. Вып 5(76). С. 189-201.
- [4] Kuznetsov A.Yu., Sobolev A.B., Makarov A.S. Quantum-chemical Simulation of Paramagnetic F-center in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> // Известия ВУЗов: Физика. Приложение. 2006. Т. 49. № 10. С. 55-58.
- [5] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С. Электронная структура и парамагнитные свойства F-центра в LiF: расчеты из первых принципов // Материалы международной конференции «Моделирование физико-химических процессов в физике конденсированного состояния». Казахстан, Актобе: АГПИ. 2007 г. С. 5-9.
- [6] Макаров А.С., Ботов М.А. Исследование процессов создания дырочных дефектов в кристаллах LiF: расчеты из первых принципов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник трудов. Вып. 23. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2007. С. 18-22.
- [7] Kuznetsov A.Yu., Sobolev A.B., Makarov A.S., Botov M.A. Structure of the self-trapped hole in the NaCl crystal: an ab initio periodic HF/DFT study // The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. 7-11 July 2008. Lyon, France. Abstracts Book. Мо-Р-147.
- [8] Макаров А.С., Ботов М.А. Структура и свойства АЛЭ в кристалле NaCl // Тезисы докладов IX Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-9, 17-23 ноября 2008). Екатеринбург, 2008. С. 26-27.
- [9] Ботов М.А., Макаров А.С. Моделирование H-центра в LiF: расчеты из первых принципов // Тезисы докладов IX Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-9, 17-23 ноября 2008). Екатеринбург, 2008. С. 8-9.
- [10] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Ботов М.А. Моделирование АЛЭ в NaCl: расчеты из первых принципов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник трудов. Вып. 25. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2008. С. 32-37.
- [11] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Ботов М.А., Макаров А.С. Структурные и парамагнитные характеристики H-центра в LiF: HF/DFT расчеты // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник трудов. Вып. 25. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2008. С. 30-31.
- [12] Макаров А.С., Ботов М.А. Моделирование H-центра в ЦГК на основе расчетов из первых принципов // Сборник тезисов, материалы Пятнадцатой Всероссийской научной конференции сту-

дентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15, Кемерово – Томск) Екатеринбург – Кемерово: изд. АСФ России, 2009. С. 135-136.

- [13] Kuznetsov A.Yu., Sobolev A.B., Makarov A.S., Botov M.A. Structure of the self-trapped hole in the NaCl crystal: an ab initio periodic HF/DFT study // Journal of Luminescence. 2009. V. 129. № 12. P. 1937-1940.
- [14] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Ботов М.А. Моделирование триплетного автолокализованного экситона в кристаллах NaCl и LiF // Известия ВУЗов: Физика. 2009. Т. 52. № 8/2. С. 83-86.
- [15] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Ботов М.А. Расчеты физических свойств Н-центра в ЩГК из первых принципов // Известия ВУЗов: Физика. 2009. Т. 52. № 8/2. С. 79-82.
- [16] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Ботов М.А. Квантовохимическое моделирование F-центра в кристаллах LiF, NaCl и KCl // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник трудов. Вып. 26. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2010. С. 105-124.
- [17] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Макаров А.С., Ботов М.А. Первопринципные расчеты физических свойств F-центров в ЩГК со структурой CsCl // Известия ВУЗов: Физика. 2011. Т. 53. № 1/3. С. 37-42.

---

Подписано в печать 14.12.2011	Формат 60×84 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	Бумага писчая
Плоская печать	Тираж 100	Заказ

---

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19